

(28)

# ORGANOPOLYSILOXANE CONTAINING BOTH MERCAPTO AND HYDROLYZABLE GROUPS AND PRODUCTION THEREOF

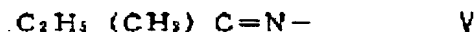
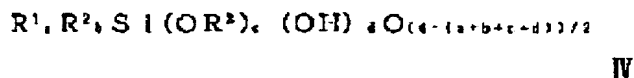
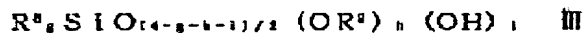
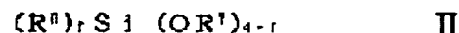
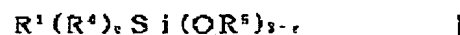
**Patent number:** JP8134219  
**Publication date:** 1996-05-28  
**Inventor:** YAMATANI MASAOKI; YOSHIKAWA YUJI  
**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO  
**Classification:**  
**- International:** C08G77/28; C08G77/28  
**- european:**  
**Application number:** JP19940269440 19941102  
**Priority number(s):** JP19940269440 19941102

Report a data error here

## Abstract of JP8134219

**PURPOSE:** To obtain an organopolysiloxane which contains both mercapto and hydrolyzable groups and is suitable for, e.g. a coating material by the hydrolysis or co-condensation through hydrolysis of a specified mercapto-containing compound in the presence of a fluorine compound.

**CONSTITUTION:** A mercapto-containing compound of formula I (wherein R<1> is a mercapto-containing substituent; R<4> is a 1-18C hydrocarbon group; R<5> is a 1-4C hydrocarbon group; and e is 0, 1 or 2), a mixture of the compound of formula I and a silane containing hydrolyzable groups and represented by formula II (wherein R<6> is H or a 1-18C hydrocarbon group; R<7> is a 1-4C hydrocarbon group, etc.; and f is 0, or 1 to 3), or a mixture of the compound of formula I, that of formula II and that of formula III (wherein R<8> is H or a 1-18C hydrocarbon group; R<9> is a 1-4C hydrocarbon group, etc.; and 0.1<g+h+i<=3) is subjected to hydrolysis or co-condensation through hydrolysis in the presence of a fluorine compound to give an organopolysiloxane containing both mercapto and hydrolyzable groups in the molecule and represented by formula IV (wherein R<2> is a 1-18C hydrocarbon group; R<3> is a group of formula V or a 1-4C hydrocarbon group; and 0.1<a+b+c+d<=3).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134219

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 77/28

識別記号 庁内整理番号  
N U J  
N U D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平6-269440

(22) 出願日 平成6年(1994)11月2日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 吉川 裕司

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 二瓶 正敬

(54) 【発明の名称】 メルカプト基及び加水分解性基を含有するオルガノポリシロキサン及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 メルカプト基及び加水分解性基を含有する新規なオルガノポリシロキサン及びその製造方法を提供する。

【構成】 メルカプト基及び加水分解性基を含有する新規なオルガノポリシロキサンは次の平均組成式で表わされる。

$R^1, R^2, Si(OR^3)_c(OH)_dO_{(4-(a+b+c+d))/2}$

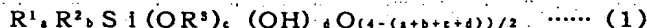
(式中、 $R^1$ はメルカプト基含有置換基、 $R^2$ は炭素数1～18の置換又は非置換の炭化水素基から選択される一種又は二種以上の基、 $R^3$ は水素、 $C_2H_5$ 、 $(CH_3)_2C=N-$ 基及び炭素数1～4の飽和あるいは不飽和の炭化水素基から選択される一種又は二種以上の基、また  $a$  は  $0 < a \leq 1$ 、 $b$  は  $0 \leq b \leq 2$ 、 $c$  は  $0.1 < c \leq 2.25$  及び  $d$  は  $0 \leq d \leq 2.25$  をそれぞれ満たす数であり、 $0.1 < a + b + c + d \leq 3$  を満たす。)

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記平均組成式(1)で表されるメルカ\*



(式中、 $R^1$ はメルカプト基含有置換基、 $R^2$ は炭素数1～18の置換又は非置換の炭化水素基から選択される一種又は二種以上の基、 $R^3$ は $C_2H_5$ 、 $(CH_3)C=N$ -基及び炭素数1～4の飽和あるいは不飽和の炭化水素基から選択される一種又は二種以上の基、また $a$ は $0(a \leq 1)$ 、 $b$ は $0 \leq b \leq 2$ 、 $c$ は $0, 1 < c \leq 2$ 、2.5及び $d$ は $0 \leq d \leq 2$ 、2.5をそれぞれ満たす数であり、 $0, 1 < a+b+c+d \leq 3$ を満たす。)

【請求項2】 前記一般式(1)の $d=0$ 、 $c$ は $0, 5 \leq c \leq 2$ 、2.5を満たす正数であることを特徴とする請求項1記載のオルガノポリシロキサン。

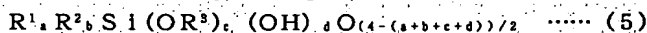
【請求項3】 下記一般式(2)で表されるメルカプト基含有化合物



(式中、 $R^1$ はメルカプト基含有置換基、 $R^4$ は炭素数1～18の置換あるいは非置換の炭化水素基、 $R^5$ は炭素\*



(式中、 $R^5$ は水素又は同一あるいは異なっている炭素数1～18の置換あるいは非置換の炭化水素基、 $R^6$ は炭素数1～4の飽和あるいは不飽和の炭化水素基あるいは $C_2H_5$ 、 $(CH_3)C=N$ -基、 $g$ は $0 \leq g \leq 2$ ★



(式中、 $R^1$ はメルカプト基含有置換基、 $R^2$ は $R^4$ 、 $R^6$ 及び/又は $R^8$ で表される基に由来しかつ炭素数1～18の置換又は非置換の炭化水素基から選択される一種又は二種以上の基、 $R^3$ は $R^5$ 、 $R^7$ 及び/又は $R^9$ で表される基に由来しかつ炭素数1～4の飽和あるいは不飽和炭化水素基及び $C_2H_5$ 、 $(CH_3)C=N$ -基から選択される一種又は二種以上の基、また $a$ は $0(a \leq 1)$ 、 $b$ は $0 \leq b \leq 2$ 、 $c$ は $0, 1 < c \leq 2$ 、2.5、 $d$ は $0 \leq d \leq 2$ 、2.5をそれぞれ満たす数であり、 $0, 1 < a+b+c+d \leq 3$ を満たす。)で表されるメルカプト基及び加水分解性基を一分子内に含有するオルガノポリシロキサンの製造方法。

【請求項4】 加水分解に使用する水のモル数が、加水分解前の原料中のアルコキシ基の総モル数の $1/2$ 未満である、請求項3に記載の一般式(5)において $d=$

【請求項5】 前記含フッ素化合物がKFである、メルカプト基及び加水分解性基を含有する請求項3記載のオルガノポリシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

★

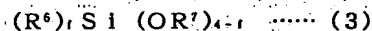


(式中、 $R^1$ はメルカプト基含有置換基、 $R^2$ は炭素数1～18の置換又は非置換の炭化水素基から選択される一

\*プト基及び加水分解性基を一分子内に含有するオルガノポリシロキサン、

※数1～4の飽和あるいは不飽和の炭化水素基、 $e$ は0、1又は2の数を表す。)

又は、前記一般式(2)で表されるメルカプト基含有化合物と下記一般式(3)で表される一種又は二種以上の加水分解性基を含有するシラン化合物、下記一般式(4)で表される加水分解性基含有オルガノポリシロキサン及び/又は下記一般式(3)のシラン化合物と下記一般式(4)の加水分解性基含有オルガノポリシロキサンとの部分あるいは完全加水分解物との混合物



(式中、 $R^6$ は水素又は同一あるいは異なっている炭素数1～18の置換あるいは非置換の炭化水素基、 $R^7$ は炭素数1～4の飽和あるいは不飽和の炭化水素基あるいは $C_2H_5$ 、 $(CH_3)C=N$ -基、また $f$ は0、1、2又は3の数を表す。)

★を満たす数、 $h$ は $0, 0.1 \leq h \leq 3$ 、 $i$ は $0 \leq i \leq 3$ を満たす正数、但し $0, 1 \leq g+h+i \leq 3$ を満たす。)を、含フッ素化合物の存在下に加水分解/共加水分解・縮合することを特徴とする、下記平均組成式(5)

★【0001】

【産業上の利用分野】本発明はメルカプト基及び加水分解性基を含有する新規なオルガノポリシロキサン及び前記新規なオルガノポリシロキサンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、メルカプト基を含有するシランカップリング剤は公知であるが、シリコンオリゴマーあるいはポリマーでメルカプト基と加水分解性基を同時に含有しているものは知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はメルカプト基(-SH)と加水分解性基の両基を有する新規なオルガノポリシロキサンを提供することを目的とする。さらに、本発明は上記新規なオルガノポリシロキサンの製造する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の上記目的の一つは、下記平均組成式(1)で表されるメルカプト基及び加水分解性基を一分子内に含有するオルガノポリシロキサン、

【0005】

【化1】

種又は二種以上の基、 $R^3$ は $C_2H_5$ 、 $(CH_3)C=N$ -基及び炭素数1～4の飽和あるいは不飽和の炭化水素基が

3

ら選択される一種又は二種以上の基、また  $a$  は  $0 < a \leq 1$ 、 $b$  は  $0 \leq b \leq 2$ 、 $c$  は  $0$ 、 $1 < c \leq 2$ 、 $2.5$  及び  $d$  は  $0 \leq d \leq 2$ 、 $2.5$  をそれぞれ満たす数であり、 $0$ 、 $1 < a + b + c + d \leq 3$  を満たす。) により達成される。

【0006】さらに、本発明の他の目的は下記一般式 (2) で表されるメルカプト基含有化合物

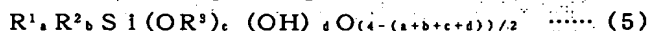


(式中、 $R^1$  はメルカプト基含有置換基、 $R^4$  は炭素数  $1 \sim 18$  の置換あるいは非置換の炭化水素基、 $R^5$  は炭素数  $1 \sim 4$  の飽和又は不飽和の炭化水素基、また  $e$  は  $0$ 、 $1$  又は  $2$  の数値を表す。)

または、上記一般式 (2) で表されるメルカプト基含有\*



(式中、 $R^8$  は水素又は同一あるいは異なっているもよい炭素数  $1 \sim 18$  の置換あるいは非置換の炭化水素基、 $R^9$  は炭素数  $1 \sim 4$  の飽和あるいは不飽和の炭化水素基あるいは  $C_2H_5$  ( $CH_3$ )  $C=N$ -基、 $g$  は  $0 \leq g \leq 2$  ※



(式中、 $R^1$  はメルカプト基含有置換基、 $R^2$  は  $R^4$ 、 $R^6$  及び/又は  $R^8$  で表される基に由来しかつ炭素数  $1 \sim 18$  の置換又は非置換の炭化水素基から選択される一種又は二種以上の基、 $R^3$  は  $R^5$ 、 $R^7$  及び/又は  $R^9$  で表される基に由来しかつ炭素数  $1 \sim 4$  の飽和あるいは不飽和炭化水素基及び  $C_2H_5$  ( $CH_3$ )  $C=N$ -基から選択される一種又は二種以上の基、また  $a$  は  $0 < a \leq 1$ 、 $b$  は  $0 \leq b \leq 2$ 、 $c$  は  $0$ 、 $1 < c \leq 2$ 、 $2.5$  及び  $d$  は  $0 \leq d \leq 2$ 、 $2.5$  をそれぞれ満たす数であり、 $0$ 、 $1 < a + b + \star$



【0009】ここで、 $R^1$  はメルカプト基含有置換基であり、具体的には  $-C_3H_7SH$ 、 $-C_2H_4-C_3H_7-C$   $H_2SH$  等である。

【0010】 $R^2$  は後述するメルカプト基含有化合物の基  $R^4$  及び/又は必要に応じて添加する  $1 \sim 4$  官能の加水分解性基含有シランの基  $R^6$ 、加水分解性基含有オルガノポリシロキサン及び/又は上記シラン化合物と上記の加水分解性基含有オルガノポリシロキサンの部分あるいは完全加水分解物の基  $R^8$  に由来しかつ炭素数  $1 \sim 18$  の置換又は非置換の炭化水素基から選択される一種又は二種以上の基である。 $R^2$  が一種あるいは二種以上の基を表すことは、製造方法に関連して後述する。

【0011】 $R^2$  で示される置換あるいは非置換炭化水素の具体例として、下記のものが例示できる。

【0012】

【化3】 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-A$ 、 $-(CH_2)_6-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CHCH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2-A$ 、 $-A-CH_3$ 、 $-CH_3(CH_2)_6-A$  (但し、 $A$  はベンゼン環を表す。)

4

\*化合物と下記一般式 (3) で表される一種又は二種以上の加水分解性基を含有するシラン化合物、下記一般式 (4) で表される加水分解性基含有オルガノポリシロキサン及び/又は下記一般式 (3) のシラン化合物と下記一般式 (4) の加水分解性基含有オルガノポリシロキサンとの部分あるいは完全加水分解物との混合物



(式中、 $R^6$  は水素又は同一あるいは異なっているもよい炭素数  $1 \sim 18$  の置換あるいは非置換の炭化水素基、 $R^7$  は炭素数  $1 \sim 4$  の飽和あるいは不飽和の炭化水素基あるいは  $C_2H_5$  ( $CH_3$ )  $C=N$ -基、また  $f$  は  $0$ 、 $1$ 、 $2$  又は  $3$  の数値を表す。)

※を満たす数、 $h$  は  $0$ 、 $0.1 \leq h \leq 3$ 、 $i$  は  $0 \leq i \leq 3$  を満たす正数、但し  $0$ 、 $1 \leq g + h + i \leq 3$  を満たす。) を、含フッ素化合物の存在下に加水分解/共加水分解・縮合することとを特徴とする、下記平均組成式 (5)

★ $c + d \leq 3$  を満たす。) で表されるメルカプト基及び加水分解性基を一分子内に含有するオルガノポリシロキサンの製造方法によって達成された。

【0007】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、下記平均組成式 (1) で示される新規なメルカプト基含有オルガノポリシロキサンを提供する。

【0008】

【化2】

【0013】 $R^8$  は  $C_2H_5$  ( $CH_3$ )  $C=N$ -基及び  $R^5$ 、 $R^7$  及び/又は  $R^9$  で表される基に由来しかつ炭素数  $1 \sim 4$  の置換あるいは非置換の炭化水素基から選択される基を表す。炭素数  $1 \sim 4$  の置換あるいは非置換の炭化水素基としては、下記の基を例示できる。

【0014】

【化4】 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CH_3C=CH$

【0015】さらに、上記式中、 $a$ 、 $b$  及び  $c$  はそれぞれ  $0 < a \leq 1$ 、 $b$  は  $0 \leq b \leq 2$ 、 $c$  は  $0 < c \leq 2$ 、 $2.5$  及び  $d$  は  $0 \leq d \leq 2$ 、 $2.5$  を満たす数値である。但し、 $0$ 、 $1 < a + b + c + d \leq 3$  である。また、 $c$  は  $0$ 、 $5 \leq c \leq 2$ 、 $2.5$  を満たす正数であることが好ましく、更に好ましくは  $0$ 、 $8 \leq c \leq 2$  である。

【0016】本発明のメルカプト基及びアルコキシ基を含有するオルガノポリシロキサンは前記組成式 (1) で表され、 $a \sim d$  がそれぞれ上記範囲を満たす数であればよく、直鎖状、分岐状、環状のもの及びこれらが組み合わさった構造を持っていてもよい。また、本発明のオルガノポリシロキサンの重合度も  $Si$  原子  $2$  個のダイマー

からSi原子10,000程度のポリマーまでであれば良い。特に、Si原子3~50個程度のポリマーが好ましい。より好ましくは、Si原子10個以下のオリゴマーの単体あるいは混合体である。本発明のオルガノポリシロキサンはシラノール基を含まない、すなわち一般式(1)において $d=0$ となるものでも良い。この場合も $c$ の好ましい範囲は $0.5 \leq c \leq 2.25$ で、更に好ましくは $0.8 \leq c \leq 2$ である。

【0017】次に、本発明の前記メルカプト基及びアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンを製造する方法を記載する。本発明の方法では、メルカプト基含有アルコキシシランを単独あるいは組み合わせて加水分解・縮合反応に付すかあるいは前記アルコキシシランと1~4官能の加水分解性基含有シラン、加水分解性基含有オルガノポリシロキサン及び/又は上記加水分解性シラン化合物と加水分解性基含有オルガノポリシロキサンとの部分あるいは完全加水分解物ポリマーとの混合物を共加水分解・縮合反応に付すに際して、前記反応を加水分解触媒としての含フッ素ケイ素化合物の存在下に行うものである。

【0018】この反応に原料として使用するメルカプト基含有アルコキシシランは、例えば下記一般式(2)で示される化合物である。

【0019】

【化5】 $R^1(R^4)_e Si(OR^5)_3 \dots (2)$

(式中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は前記と同様の意味を有し、また $e$ は0、1又は2の数である。)

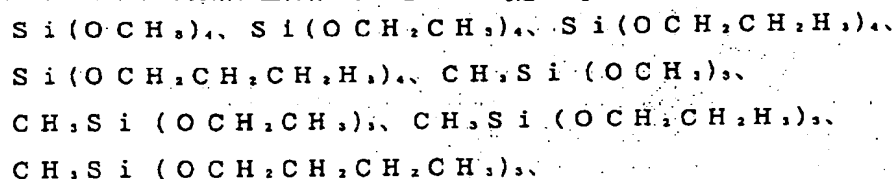
【0020】これらの化合物は単独あるいは2種以上の混合物として併用する事ができる。上記式中、 $R^1$ のメルカプト基含有置換基とは前記式(1)で例示したもの、すなわち、 $-C_6H_5SH$ 、 $-C_2H_4-C_6H_4-CH_2SH$ 等である。

【0021】 $R^4$ の置換あるいは非置換の炭化水素基としては、下記のもの为例示できる。

$R^8 SiO_{(4-g-h-i)/2} (OR^9)_g (OH)_i \dots (4)$

(式中、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ は前記と同様の意味を有する。)

【0029】上記式(3)の加水分解性基含有シランと※



【0031】

\*【0022】

【化6】 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH-(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-A$ 、 $-(CH_2)_5-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CHCH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2-A$ 、 $-A-CH_3$ 、 $-CH_3(CH_2)_5$ 、 $-A$ (但し、 $A$ はベンゼン環を表す。)

【0023】さらに、 $R^5$ の $C_2H_5$ 、 $(CH_3)C=N$ -基以外の飽和あるいは不飽和の炭化水素基としては、下記のもの为例示することができる。

【0024】

【化7】 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH-(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CH_3C=CH_2$

【0025】特に好ましいメルカプト基含有化合物としては $\gamma$ -メルカプトトリメトキシシランを挙げることができる。

20 【0026】上記メルカプト基含有アルコキシシランは上述の通り単独あるいは混合物として使用して本発明の新規なオルガノポリシロキサンを形成できるが、必要に応じて、下記一般式(3)で示される、1~4官能性の加水分解性基含有シラン、下記一般式(4)で示される加水分解性基含有ポリシロキサン、及び/又は上記加水分解性基含有シランと上記加水分解性基含有ポリシロキサンの部分あるいは完全加水分解で得られるシリコーン化合物と併用することができる。

【0027】

【化8】 $(R^6)_f Si(OR^7)_{4-f} \dots (3)$

(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $f$ はそれぞれ前記と同様の意味を有する。)

【0028】

\*【化9】

※しては、下記のもの为例示することができる。

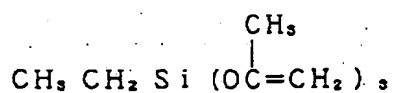
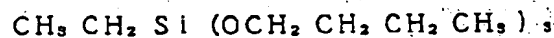
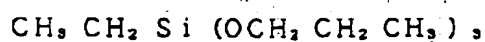
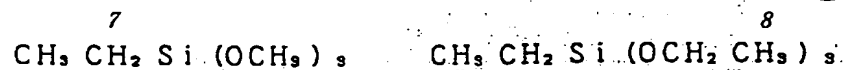
【0030】

【化10】

50 【化11】

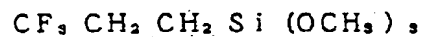
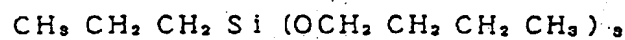
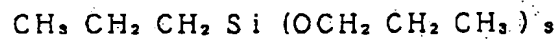
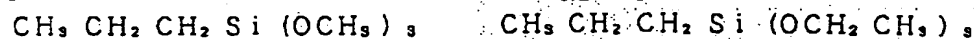
(5)

8-134219



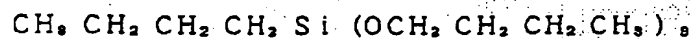
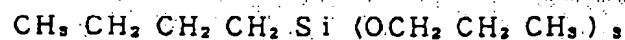
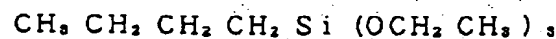
[0032]

\* \* [化12]



[0033]

\* \* [化13]

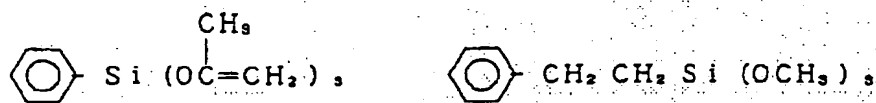
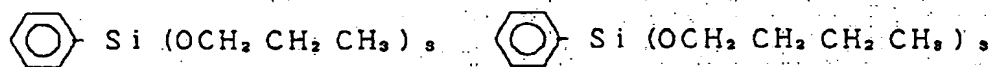
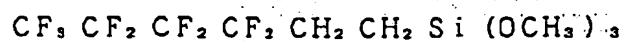
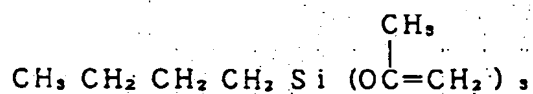


[0034]

[化14]

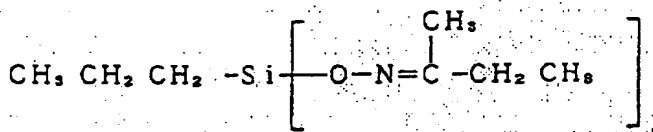
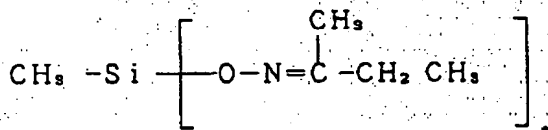
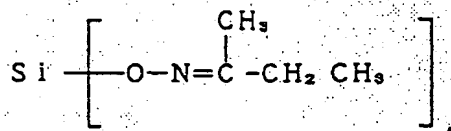
9

10



[0035]

\* \* [15]

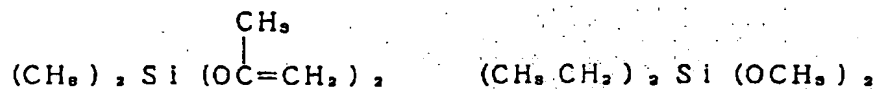
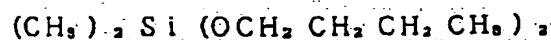
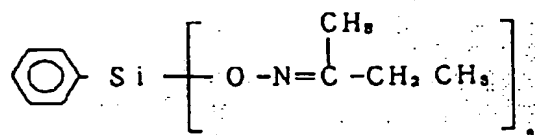


[0036]

40 [16]

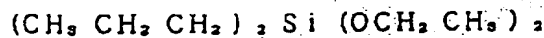
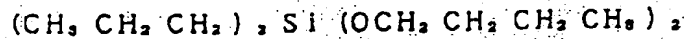
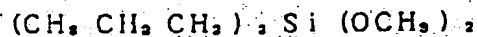
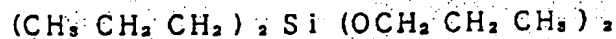
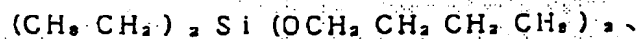
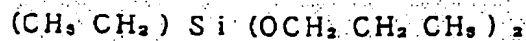
11

12



[0037]

\*20\* [化17]

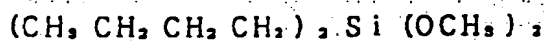


[0038]

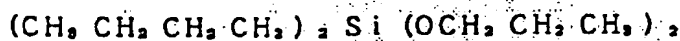
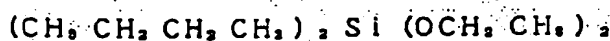
[化18]



13

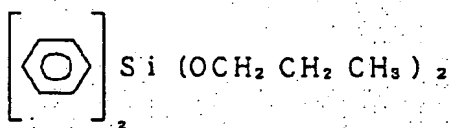
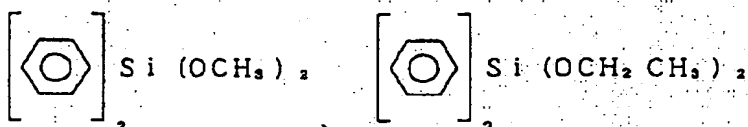
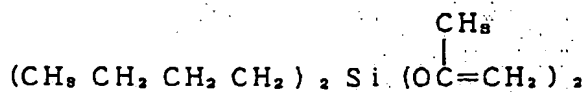
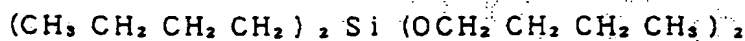


14



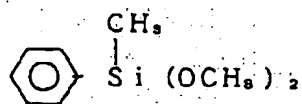
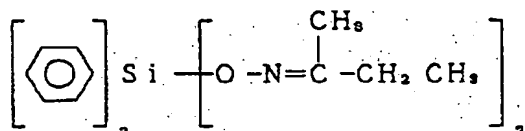
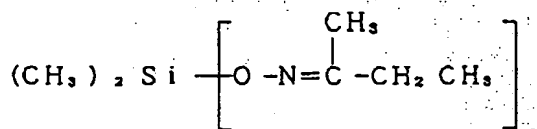
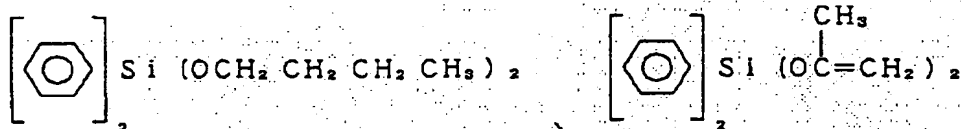
[0039]

\* \* [化19]



[0040]

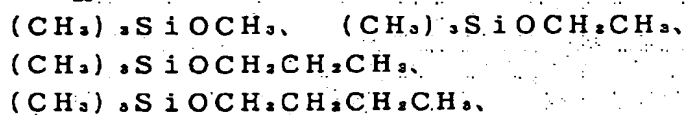
\* \* [化20]



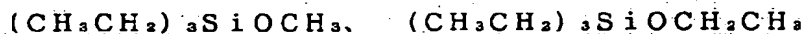
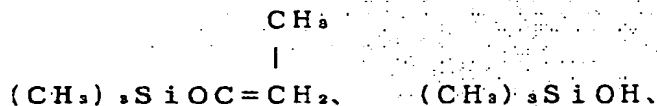
[0041]

[化21]

15



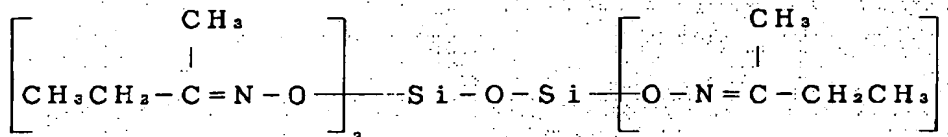
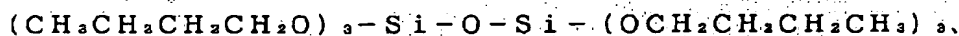
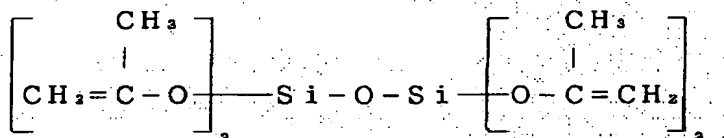
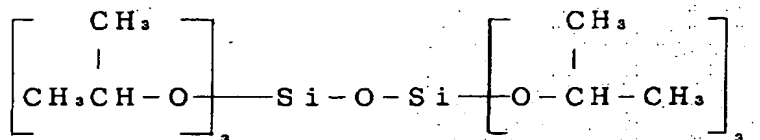
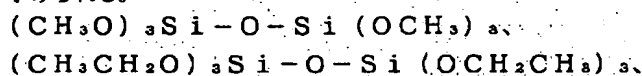
16



【0042】一方、式(4)の加水分解性基含有ポリシロキサンとしては、例えば下記に示すアルコキシ基含有ジシロキサンが挙げられる。

\*【0043】

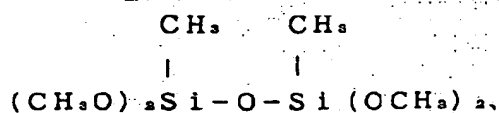
【化22】



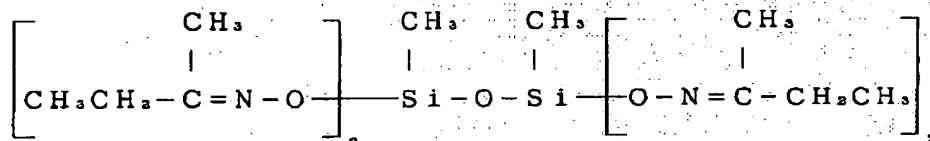
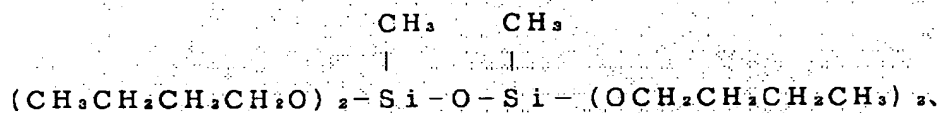
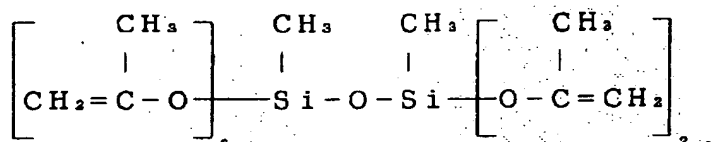
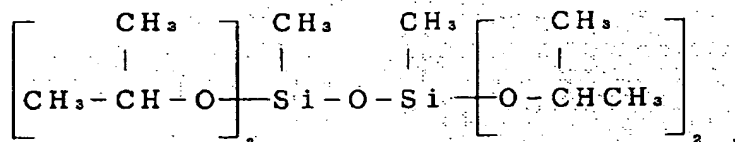
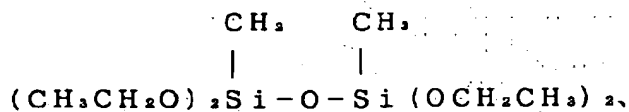
【0044】

【化23】

17

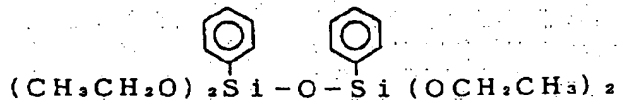
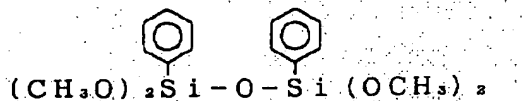


18



[0045]

\* \* [化24]

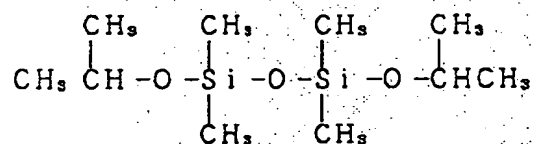
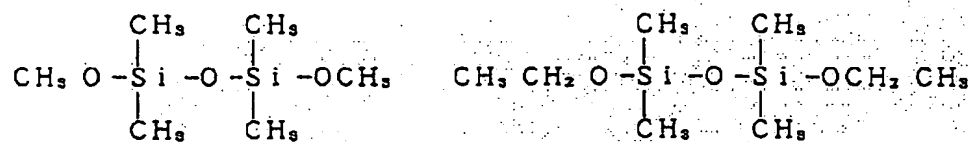
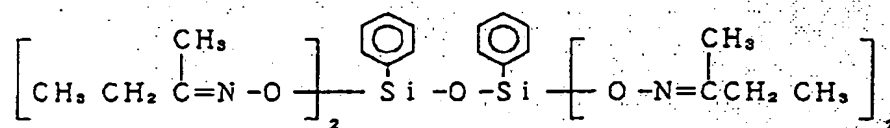
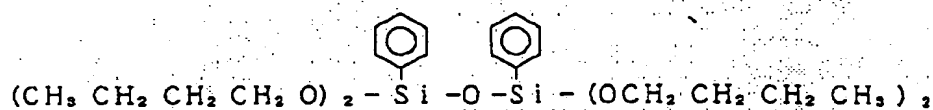
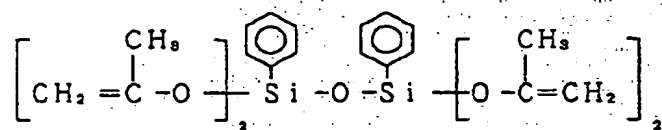
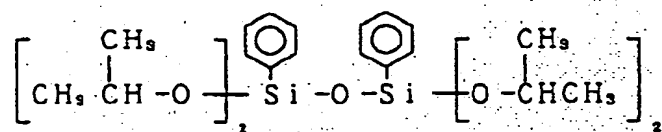


[0046]

[化25]

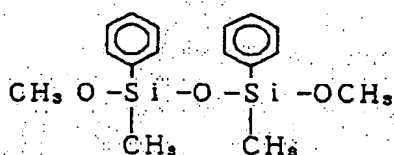
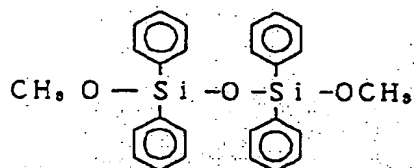
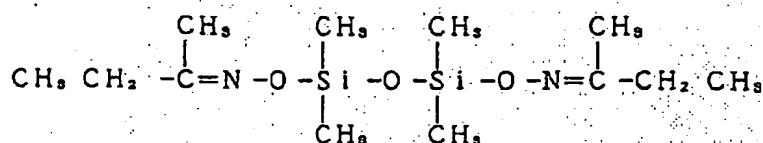
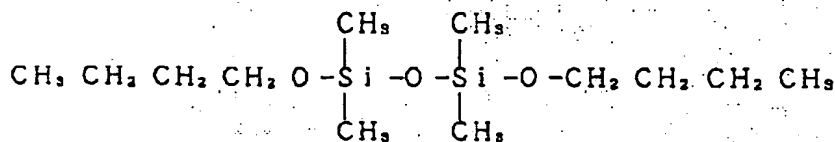
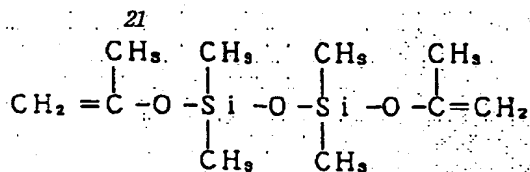
19

20



[0047]

[化26]



【0048】さらに、一般式(3)のシラン化合物及び上記のアルコキシ基含有ジシロキサンとを(共)加水分解してポリマーとしたシリコン化合物も使用できる。

【0049】シリコン化合物のポリマーの構造は直鎖状、分岐状、環状及びこれらが複合したものの何れであっても良い。上記以外のものとして、シリコン樹脂として市販されているもののうち、炭素数1~4のアルコキシ基を含有しているものも使用可能である。この場合、上記市販のシリコン樹脂はシラノール基を部分的に含有していても本発明の加水分解性基含有シリコンとして使用可能である。

【0050】さらに、本発明においては、末端がシラノール基のみのシリコン樹脂も必要に応じて併用することができる。

【0051】なお、これらの加水分解性基含有シラン、加水分解性基含有ジシロキサン及び/又はシリコンレジンを使用する場合、それぞれ一種あるいは二種以上の混合物として使用可能である。

【0052】前述の通り、前記一般式(1)で示される少なくとも一種のメルカプト基含有アルコキシシランは単独で使用できるが、加水分解性基含有シラン、加水分解性基含有ジシロキサン及び/又はシリコンレジンと混合する場合、その混合比率は特に限定されるものでない。好ましくは、メルカプト基含有アルコキシシランの割合は0.1~100重量%であり、さらに好ましくは、1~100重量%である。すなわち、混合割合が0.1重量%未満では、メルカプト基が均一に最終オル

ガノポリシロキサンに分布せず、相溶性及び反応性に劣り、好ましくない。上記範囲で使用する加水分解性基含有シラン、加水分解性基含有シロキサン及び/又はシリコンレジンの種類及び量を適宜調整すれば、所望の性状を有するメルカプト基含有オルガノポリシロキサンが得られる。

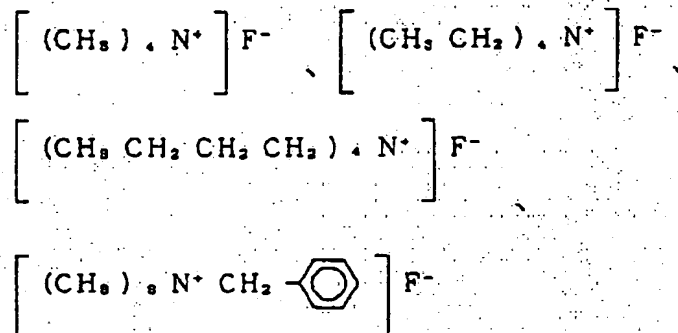
【0053】ここで組成式(1)において、R<sup>1</sup>が炭素数1~18の置換あるいは非置換の炭化水素基より選択される一種又は二種以上としたのは、メルカプト基含有アルコキシシランを一種を単独で使用的場合には、R<sup>2</sup>で示される基は式(2)のR<sup>4</sup>で示される基に由来する炭化水素一種で構成されるが、メルカプト基含有アルコキシシランを二種以上使用するか一般式(3)で示されるシラン化合物、一般式(4)で示されるシロキサン及び/又はシリコンレジンを用いた場合、R<sup>2</sup>はR<sup>4</sup>で示される異なる炭化水素基あるいはシラン化合物、シロキサン及び/又はシリコンレジンのR<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>で表される基に由来する異なる炭化水素基を、R<sup>2</sup>として有するためである。

【0054】本発明で使用する加水分解触媒としては、通常使用される酸、アルカリ系の触媒も使用可能であるが、本発明の製造方法においては、含フッ素化合物を使用する。含フッ素化合物を用いた場合、酸、アルカリ系触媒を用いた場合に比べて、シラノール量が少なく、分子量分布が狭くなる。勿論、含フッ素化合物と酸あるいはアルカリ触媒を併用しても良い。

【0055】酸系触媒としては、塩酸、硝酸、磷酸、硫

酸等の無機酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸、マレイン酸、トリフロロ酢酸等の有機酸を挙げることができる。アルカリ系触媒としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化アンモニウム等の無機塩基、アミン等の有機塩基を挙げることができる。

【0056】本発明で使用する含フッ素化合物としては、フッ素含有無機塩化合物、フッ化第4級アンモニウム塩化合物及び含フッ素有機ケイ素化合物の何れでも良い。これらの含フッ素化合物は本発明における加水分解\*10



【0060】含フッ素有機ケイ素化合物としては、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{F-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{F-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{F-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{F}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{F}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)$ 等を例示できる。

【0061】これらのうち、溶媒に対する溶解性、操作性及び安定性を考慮すると、本発明においては $\text{NaF}$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{F}^-$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ が特に好ましい。最も好ましいのは、 $\text{KF}$ である。

【0062】本発明における含フッ素化合物の添加量は、加水分解を行うアルコキシ基含有有機ケイ素化合物全体の中に存在する $\text{Si}$ 原子のモル数に対して、0.00001~10モル%の範囲とすることが好ましく、特に0.0001~1モル%がさらに好ましい。酸あるいはアルカリ触媒を併用する場合、酸あるいはアルカリは上記 $\text{Si}$ 原子のモル数に対して種類により異なるが0.00001~1モル%とすることが好ましい。

【0063】含フッ素化合物は、加水分解原料に直接添加しても、水あるいは有機溶媒で希釈して添加してもよい。

【0064】前述の通り、本発明のメルカプト基及び加水分解性基含有オルガノポリシロキサン重合度は $\text{Si}$ 原子2個のダイマーから $\text{Si}$ 原子10、000個程度のポリマーまでであれば良いが、加水分解の使用水の量によってシラン化合物の重合度は決まる。例えば、使用する加水分解性シラン原料が、ケイ素原子1個のモノマーである場合には、加水分解性シラン原料1モルから、ケイ素原子2個から成るメルカプト基及び加水分解性基含有オルガノポリシロキサンを得るためには、(Z

\*反応の触媒として作用する。

【0057】上記含フッ素無機塩化合物としては、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CuF}_2$ 、 $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{SbF}_3$ 等を例示することができるが、特にこれらのものに限定されるものではない。

【0058】フッ化第4級アンモニウム塩化合物としては、下記式のもの为例示できる。

【0059】

【化27】

1) /Zモルの水を、加水分解反応時に使用すればよい。加水分解反応に使用する水の量を1モル以上、すなわち、加水分解性シラン原料と等モル以上、使用すると、分岐構造の多いレジン体となる。

【0065】本発明の製造方法においては、必要に応じてアルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類の有機溶媒を使用してもよい。これらの有機溶媒の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類を挙げることができる。また、上記溶媒と共に、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の非極性溶媒を併用しても良い。本発明においては、特にメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類を使用することが好ましい。

【0066】溶媒の使用量は原料加水分解性基含有シラン100重量部に対して1000重量部までである。

【0067】加水分解に使用する水の量(モル)は、原料中の全加水分解性基(モル)の50倍モル以下である必要がある。それを越えると、ポットイールドが低下し、経済的に不利となる。但し、1/2~50倍モルの範囲では含フッ素化合物を触媒とする本発明の方法では、残存する加水分解性基及びシラノール基がほとんど消失するので、特に組成式(1)でのcの値を0.5≤c≤2.25とするには、加水分解前における全原料中の加水分解性基の1/2モル未満である必要がある。そ

25

れ以上使用すると、加水分解性基が残存しなくなる。

【0068】従って、加水分解性基含有オルガノポリシロキサンを加水分解原料として併用する場合には、分子設計に際して、加水分解性基含有オルガノポリシロキサン中にすでに存在するシロキサンの結合量を考慮する必要がある。

【0069】本発明を実施するための実際の反応操作としては、加水分解反応を行う原料としての加水分解性シラン類、触媒として使用するフッ素含有化合物、及び有機溶媒の混合系に、所定量的の水あるいは水で希釈した有機溶媒希釈液を滴下することが好ましい。

【0070】触媒の含フッ素化合物は、水系の方に添加してもよい。混合系を水あるいは水希釈有機溶媒に添加するように、添加順序を逆にすると反応系がゲル化しやすくなるので好ましくない。

【0071】(共)加水分解/縮合反応は0℃～100℃の範囲で行えば良く、特に20℃～80℃の範囲で行うことが好ましい。

【0072】本発明で使用する含フッ素化合物触媒は(共)加水分解/縮合反応を著しく促進するので、添加した水は完全に消費され、しかもシラノール基がほとんど残存しなくなるので、初期に設計した通りの構造を有するオルガノポリシロキサン化合物を得ることができる。反応後、使用した触媒は除去するが、副生したアルコールを溜去した後濾別するか、疎水生の高い有機溶媒系に変更した後、水洗すれば良い。

【0073】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 実施例1

[ $(\text{HSC}_3\text{H}_7)_{0.168}(\text{CH}_3)_{0.832}\text{SiO}_{0.832}(\text{O}$

26

$\text{CH}_3)_{1.334}]_n$ の製造

【0074】攪拌装置、リービッヒ冷却器、滴下ロート、温度計を備えたフラスコ内にγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを196.8g(1.0モル)、メチルトリメトキシシランを679.7g(5モル)、メタノールを300g仕込み、攪拌下で0.1N塩酸水溶液89.9g(水:5.0モル、 $\text{HCl}:9 \times 10^{-3}$ モル)、メタノール90gの混合溶液を30分かけて滴下し、25℃で2.5時間熟成した。ついで、1%フッ化カリウムのメタノール溶液を3.49g( $\text{KF}:6 \times 10^{-4}$ モル)投入し、25℃で3時間保持して加水分解・縮合させた。さらに、100℃/30mmHgの条件下生成するアルコールを溜去し、ついで濾過した。その結果、メルカプト基及びアルコキシ基含有シリコン樹脂(1)を得た(収量585g、収率90.5%)。この樹脂は不揮発分75.6%、粘度9.2センチストークス(c.s., 25℃)、比重1.130(25℃)、屈折率1.4146(25℃)、SH量5.2重量%(理論値5.1重量%)、S量5.5重量%であった。得られた物質は $^1\text{H-NMR}$ の解析結果から、下記平均組成式のものであることが判明した。

【0075】

[化2.8]  $(\text{HSC}_3\text{H}_7)_{0.2}(\text{CH}_3)_{0.8}\text{SiO}_{0.832}(\text{OCH}_3)_{1.2}$

【0076】 $^{29}\text{Si-NMR}$ 及び赤外吸収スペクトルの解析結果からも上記構造式が支持された。また、GPC分析の結果、重量平均分子量は808(分散度1.7)であった。低分子量体が若干溜去されたため、僅かに理論値からずれているがほぼ設定構造通りであった。 $^{29}\text{Si-NMR}$ スペクトルの解析結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

(15)

平 8-1.34219

27  
29Si-NMR

28

化学シフト $\delta$ (ppm)	構造	積分比率
-42.7 ~ -43.0	RSi(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.8
-48.2	RSi(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	24.2
-50.9 ~ -51.6	"	7.3
-56.2 ~ -59.7	RSiOCH <sub>3</sub> OH	52.7
-64.0 ~ -67.1	RSiOH <sub>2</sub>	15.0

R : -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH, -CH<sub>2</sub>【0078】<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの解析結果は表2  
に示す通りである。【0079】  
【表2】



<sup>29</sup>H-NMR (25%CHCl<sub>3</sub>溶液)

化学シフト			
δ (ppm)	帰属	積分比率	
0.2	a	11.8	Si-CH <sub>3</sub>
0.6	b	2.0	Si-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH
1.2	c	0.9	Si-OCH <sub>3</sub>
1.6	d	2.0	CHCl <sub>3</sub>
2.4	e	2.0	
3.5	f	17.1	
7.3	g	12.0	

【0080】さらに、図1にこの樹脂の赤外吸収スペクトルを示す。

Si-O-Si基の吸収; 1104cm<sup>-1</sup> Si-OC  
H<sub>3</sub>の吸収; 2481cm<sup>-1</sup>, 1198cm<sup>-1</sup>, 1104cm<sup>-1</sup>

【0081】実施例2

[ (HSC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>0.167</sub>SiO<sub>0.833</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>0.167</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2.000</sub> ]<sub>6</sub> の製造

攪拌装置、リービッヒ冷却器、滴下ロート、温度計を備えたフラスコ内にγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを262.4g (1.34モル)、テトラエトキシシランを1386.1g (6.67モル)、メタノールを368.0g仕込み、攪拌下で0.05N塩酸水溶液120.0g (水; 6.67モル、HCl; 6×10<sup>-3</sup>モル)、メタノール92gの混合溶液を30分かけて滴下し、25℃で2.5時間熟成した。ついで、1%フッ化カリウムのメタノール溶液を23.3g (KF; 4×10<sup>-3</sup>モル)投入し、25℃で3時間保持して加水

分解・縮合させた。さらに、100℃/30mmHgの条件下生成するアルコールを溜去し、ついで濾過した。その結果、メルカプト基及びアルコキシ基含有シリコーン樹脂(2)を得た(収量1072g、収率89.9%)。この樹脂は不揮発分62.7%、粘度7.5センチストークス(c s, 25℃)、比重1.093 (25℃)、屈折率1.4134 (25℃)、SH量3.9重量% (理論値3.6重量%)、S量3.9重量%であった。得られた物質は<sup>1</sup>H-NMRの解析結果から、下記平均組成式の物であることが判明した。

【0082】

【化29】(HSC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>0.167</sub>SiO<sub>0.833</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>0.167</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2.000</sub>

【0083】<sup>29</sup>Si-NMR及び赤外吸収スペクトルの解析結果からも上記構造式支持された。<sup>29</sup>Si-NMRスペクトルの解析結果を表3に示す。

【0084】

【表3】

31  
 $^{29}\text{Si}$ -NMR

32

化学シフト

 $\delta$  (ppm)

構造

積分比率

-46.1	R-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.4
-52.0 ~ -53.2	R-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>1/2</sub>	10.1
-61.0	R-SiOCH <sub>3</sub> O <sub>1/2</sub>	3.7
-81.9	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> Si	1.1
-87.8 ~ -89.0	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> SiO <sub>1/2</sub>	37.2
-95.5 ~ -96.3	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> SiO <sub>2/3</sub>	28.2
-101.5 ~ -104.2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSiO <sub>3/2</sub>	14.3
-111.5	SiO <sub>2</sub>	3.0

【0085】 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルの解析結果は表4  
 に示す通りである。

【0086】  
 【表4】

33

34

<sup>1</sup>H-NMR (2.5%CHCl<sub>3</sub>溶液)

化学シフト				
δ (p.p.m)	帰属	積分比率		
0.9	a	2.0	Si-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	a c d b
1.2	b	38.6	Si-OCH <sub>3</sub>	e
1.9	c	2.0	Si-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	f b
2.5	d	2.0	CHCl <sub>3</sub>	g
3.5	e	3.4		
3.8	f	25.0		
7.3	g	22.4		

【0087】さらに、図2にこの樹脂の赤外吸収スペクトルを示す。

Si-O-Si基の吸収; 1104 cm<sup>-1</sup> Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>の吸収; 2481 cm<sup>-1</sup>, 1198 cm<sup>-1</sup>, 1104 cm<sup>-1</sup>

#### 【0088】実施例3

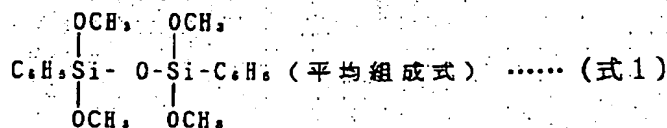
[ (HSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.1</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.3</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub> SiO<sub>0.9</sub> (OCH<sub>3</sub>)<sub>0.4</sub> (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.3</sub> ]<sub>10</sub>の製造

攪拌装置、リービッヒ冷却器、滴下ロート、温度計を備えたフラスコ内にγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを196.4g (1.0モル)、下記化学式30のジシロキサンを52.5g (1.5モル)、下記化学式31のジシロキサンを994.2g (3.0モル) 仕込み、攪拌下で0.05N塩酸水溶液77.2g (水; 4.29モル、HCl; 4×10<sup>-3</sup>モル)、メタノール\*

30\*77.2gの混合溶液を30分かけて滴下し、25℃で2.5時間熟成した。次に1%フッ化カリウムのメタノール溶液を2.9g (KF; 5×10<sup>-4</sup>モル) 投入し、25℃で3時間熟成し加水分解・縮合反応を行った。さらに、100℃/1.0mmHgの条件下で生成するアルコールを溜去し、ついで濾過した。その結果、メルカプト基含有シリコーン樹脂(3)を得た(収量1120g、収率79.1%)。この樹脂は不揮発分69.5%、粘度14.5センチストークス(c.s., 25℃)、比重1.089、屈折率1.4530、SH量2.5重量% (理論値2.3重量%)、S量2.2重量%であった。

【0089】

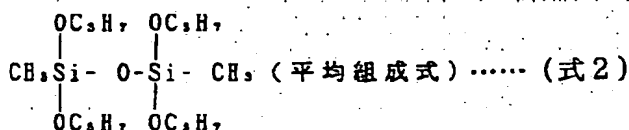
【化30】



【0090】

50 【化31】

35



36

【0091】得られた物質は<sup>1</sup>H-NMRの解析結果から、下記の平均組成式のものであると判明した。

【0092】

【化32】 (HSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.1</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.3</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub> SiO<sub>0.9</sub> (OCH<sub>3</sub>)<sub>0.4</sub> (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.65</sub> (OH)<sub>0.15</sub>

【0093】と同定され、<sup>29</sup>Si-NMR及び赤外吸収スペクトルからも、上記構造式が支持され、設定通りであることを確認した。なお、図3にこの樹脂の赤外吸収スペクトルを示す。

【0094】実施例4

[(HSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.167</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>0.833</sub> SiO<sub>0.833</sub> (OCH<sub>3</sub>)<sub>1.334</sub>]<sub>6</sub>の製造攪拌装置、リービッヒ冷却器、滴下ロート、温度計を備えたフラスコ内にγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを196.8g (1.0モル)、メチルトリメトキシシランを679.7g (5.0モル)、メタノールを300g仕込み、攪拌下で0.1N塩酸水溶液89.9g (水; 5.0モル、HCl; 9×10<sup>-3</sup>モル)、メタノール90gの混合溶液を30分かけて滴下し、25℃で2.5時間熟成した。次に、100℃/30mmHgの条件下で生成するアルコールを溜去し、ついで濾過した。その結果、メルカプト基含有シリコン樹脂(4)を得た(収量529g、収率89.8%)。この樹脂は不揮発分47.2%、粘度4.9センチストークス(c s、25℃)、比重1.113、屈折率1.4150、SH量5.7重量%(理論値5.1重量%)、S量5.5重量%であった。得られた物質は<sup>1</sup>H-NMRの解析結果から、下記の平均組成式のものであると判明した。

【0095】

【化33】 (HSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.1</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.3</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub> SiO<sub>0.9</sub> (OCH<sub>3</sub>)<sub>0.4</sub> (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.65</sub> (OH)<sub>0.15</sub>

【0096】<sup>29</sup>Si-NMR及び赤外吸収スペクトルからも、上記構造式が支持され、設定通りであることを確認した。なお、図4にこの樹脂の赤外吸収スペクトルを示す。

【0097】実施例5

[(HSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.167</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>0.833</sub> SiO<sub>0.967</sub> (OCH<sub>3</sub>)<sub>1.067</sub>]<sub>30</sub>の製造  
0.1N塩酸水溶液を104.4g (水; 5.8モル、HCl; 10.4×10<sup>-3</sup>モル)とした以外は実施例1と同様にして、重合度30のシリコン樹脂を得た(収

量505.7g、収率83.0%)。この樹脂は不揮発分85.2%、粘度215センチストークス(c s、25℃)、比重1.141(25℃)、SH量5.5重量%(理論値5.4重量%)、S量5.4重量%であった。

【0098】実施例6

0.1N塩酸水溶液を水とした以外は実施例1と同様にしたところ、収量520.2、収率80.5%で不揮発分76.2%、粘度12.1c s、比重1.132、SH量5.4%(理論値5.1%)、S量5.6%であった。

【0099】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の新規なシリコン化合物は、分子内にメルカプト基及び加水分解性シリル基を含有しているので、メルカプト基と反応して硬化し得る塗料、コーティング材料、接着剤、封止材料等の架橋剤、あるいは反応性希釈剤として応用できる。さらに、その構造からオリゴマー型シランカップリング剤として有機樹脂と無機材料とからなる複合材料の補強性向上剤として使用することも可能である。あるいは、アクリル系化合物の重合時に、連鎖移動剤として使用することも可能である。シランカップリング剤に比べると、本発明の化合物を用いた場合にはS1の含有量を高めることができる。さらに、メルカプト変性シリコンオイルと比べると、アルコキシ基を有するために架橋性が向上する。本発明の製造方法によれば、中性であって操作性や安全性に優れる含フッ素系化合物を触媒として、工業的に入手することが容易な原料を用いて、容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたメルカプト基及びアルコキシ基含有オルガノポリシロキサン線の赤外線吸収スペクトルである。

【図2】実施例2で得られたメルカプト基及びアルコキシ基含有オルガノポリシロキサン線の赤外線吸収スペクトルである。

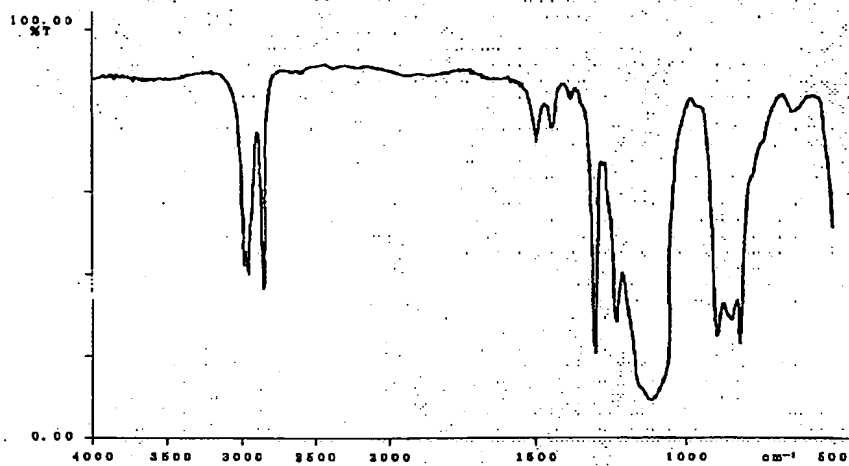
【図3】実施例3で得られたメルカプト基及びアルコキシ基含有オルガノポリシロキサン線の赤外線吸収スペクトルである。

【図4】実施例4で得られたメルカプト基及びアルコキシ基含有オルガノポリシロキサン線の赤外線吸収スペクトルである。

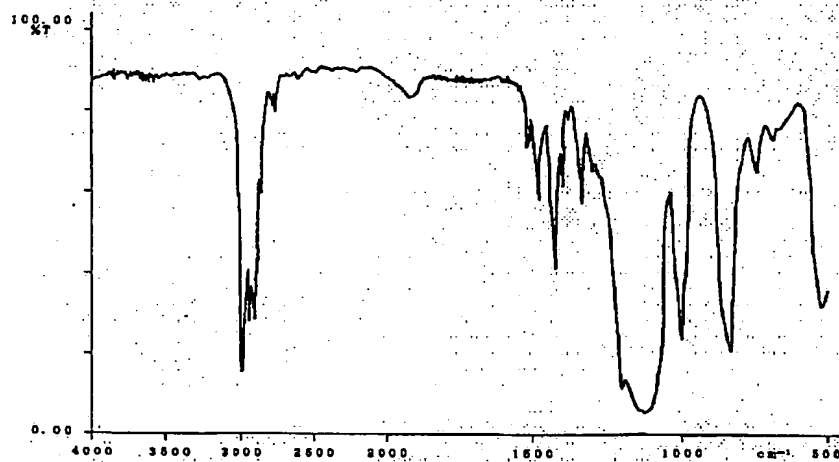
(20)

平8-134219

【図1】



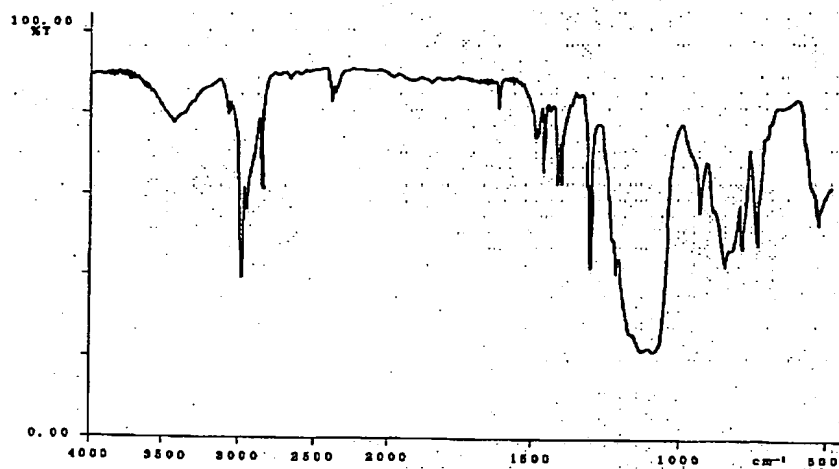
【図2】



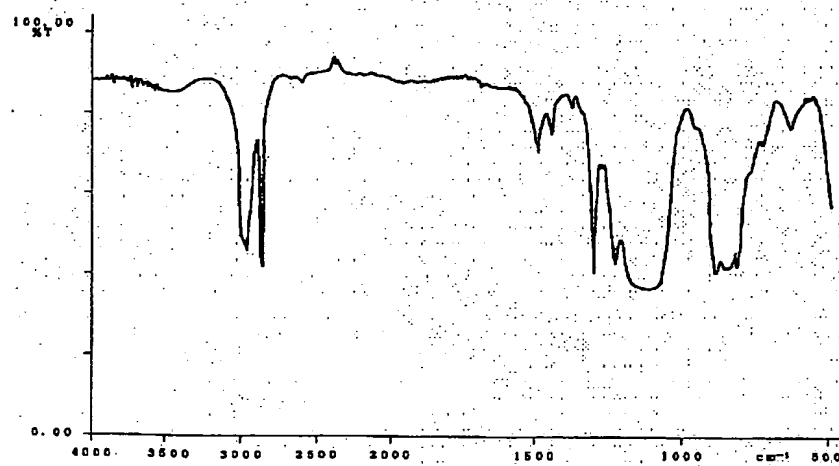
(21)

48-134219

【图3】



【图4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**